



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift  
⑩ DE 42 22 968 A 1

②1 Aktenzeichen: P 42 22 968.5  
②2 Anmeldetag: 13. 7. 92  
④3 Offenlegungstag: 20. 1. 94

⑤1 Int. Cl. 5:  
**G 03 F 7/039**  
G 03 F 7/075  
C 08 L 101/02  
// C 08 L 25/18, 33/14,  
C 08 J 3/28, 3/05, G 03 F  
7/09, 7/32, H 05 K 3/06,  
H 01 L 21/312

DE 42 22 968 A 1

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Wengenroth, Horst, Dr., 5438 Westerburg, DE;  
Röschert, Horst, Dr., 6531 Ober-Hilbersheim, DE;  
Spieß, Walter, Dr., 6110 Dieburg, DE; Pawlowski,  
Georg, Dr., 6200 Wiesbaden, DE; Buhr, Gerhard, Dr.,  
6240 Königstein, DE

⑤4 Positiv-arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch und damit hergestelltes Aufzeichnungsmaterial

⑤7 Die Erfindung betrifft ein strahlungsempfindliches Gemisch mit  
a) einem in Wasser unlöslichen, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen löslichen, zumindest quellbaren Bindemittel,  
b) einer unter der Einwirkung aktinischer Strahlung eine Säure bildenden Verbindung und  
c) einer Verbindung, die mindestens eine durch Säure spaltbare C-O-C- oder C-O-Si-Bindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,1 bis 70 Moläquivalente, bezogen auf die maximale Menge an Säure, die aus der Verbindung b) theoretisch erzeugt werden kann, mindestens einer Verbindung mit mindestens einem Stickstoffatom in einer Amin- oder Amidbindung enthält. Der Gehalt an dieser Verbindung mit mindestens einem Stickstoffatom in einer Amin- oder Amid-Bindung beträgt bevorzugt 0,5 bis 50 Moläquivalente, besonders bevorzugt 1 bis 40 Moläquivalente, bezogen auf die maximale Menge an Säure, die aus der Verbindung b) theoretisch erzeugt werden kann. Der Siedepunkt der Verbindung beträgt bei Normaldruck über 100°C, bevorzugt über 150°C, besonders bevorzugt über 180°C. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht. Das Gemisch findet insbesondere Verwendung bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen.

DE 42 22 968 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein positiv-arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch mit

- 5 a) einem in Wasser unlöslichen, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen löslichen, zumindest quellbaren Bindemittel
- b) einer unter der Einwirkung aktinischer Strahlung eine starke Säure bildenden Verbindung und
- c) einer Verbindung, die mindestens eine durch Säure spaltbare C—O—C- oder C—O—Si-Bindung enthält.

10 Sie betrifft weiterhin ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht. Das Gemisch findet insbesondere Verwendung bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen.

Die Miniaturisierung elektronischer Bauteile, für die eine Auflösung bis in den Bereich von weniger als 1 µm erforderlich ist, wurde im wesentlichen durch neue lithographische Techniken erzielt. Die Grenze der Auflösung ist dabei durch die Wellenlänge der zur Abbildung der Vorlage verwendeten Strahlung vorgegeben. Kurzwellige 15 Strahlung, wie energiereiche UV-, Elektronen- und Röntgenstrahlung, ist bevorzugt. Dementsprechend müssen Gemische für Strahlung der jeweils verwendeten Wellenlänge ausreichend empfindlich sein. Einen Überblick über die an strahlungsempfindliche Gemische gestellten Forderungen gibt der Aufsatz von C.G. Willson "Organic Resist Materials — Theory and Chemistry [Introduction to Microlithography, Theory, Materials and Processing; Herausgeber: L.F. Thompson, C.G. Willson, M.J. Bowden; ACS Symp. Ser. 219 (1983) 87; American Chemical Society, Washington].

20 Für die Herstellung von Positiv-Photoresists haben zunächst Zweikomponenten-Gemische mit einem alkalilöslichen Harz und einer lichtempfindlichen Chinondiazid-Verbindung Verbreitung gefunden. Als alkalilösliches Harz wurde in der Regel ein Novolak eingesetzt. Die Lagerstabilität solcher Gemische ließ sich durch den Zusatz von primären, sekundären und tertiären Aminoverbindung oder Pyridin steigern (DE-A 37 38 603). 25 Aufgrund ihrer Absorptionseigenschaften sind solche Gemische für lithographische Techniken, die den Einsatz von Strahlung mit einer Wellenlänge von weniger als 300 nm erfordern, jedoch kaum geeignet.

Eher geeignet für solche Techniken sind sogenannte "chemisch verstärkte" Systeme. Die chemische Verstärkung beruht darauf, daß zunächst durch die Bestrahlung aus einem "Photostarter" ein aktives Agens, in der Regel eine Brönsted-Säure, freigesetzt wird, das dann eine nachfolgende "Dunkelreaktion" katalysiert. Diese Systeme 30 besitzen allgemein eine hohe Empfindlichkeit. Man unterscheidet zwischen Zweikomponenten- und Dreikomponenten-Systemen.

Ein Zweikomponenten-System besteht beispielsweise aus einem Photostarter und einem Polymer mit säurespaltbaren Bindungen. Das Polymer ist damit gleichzeitig Bindemittel und säurespaltbare Verbindung. In der 35 umgebenden Luft etwa vorhandene Basen können in die Resistschicht eindringen und dort die photolytisch gebildete Säure neutralisieren. Eine Basenkonzentration in der Luft im parts per billion(ppb)-Bereich kann bereits Störungen verursachen (S.A. MacDonald et al., Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. Eng. 1991, 1466 (Adv. Resist Technol. Process. 8) und O. Nalamasu et al., Conference Reprints, SPE — Regional Technical Conference; Photopolymers: Principles-Processes and Materials, Ellenville, New York, 28. — 30.10.1991, Seite 225 — 234).

Dreikomponenten-Gemische der im einleitenden Absatz genannten Art sind bereits bekannt, z. B. aus der 40 DE-A 39 30 087 und der DE-A 39 35 875.

Die unter Strahlungseinwirkung gebildete Säure spaltet die C—O—C- oder C—O—Si-Bindungen der Verbindung c). Die dadurch aus der Verbindung c) entstehenden Spaltprodukte bewirken eine erhöhte Löslichkeit des 45 Gemisches in wäßrig-alkalischer Lösung. In einer auf ein Substrat aufgetragenen Schicht, die dieses Gemisch enthält oder daraus besteht, läßt sich auf diese Weise das Abbild einer Vorlage erzeugen. Um ein detailgetreues Bild zu erhalten, darf die Säure nicht von den bestrahlten in die unbestrahlten Schichtbereichen diffundieren. Diese Problematik wurde bereits erkannt und beschrieben (L. Schlegel et al., J. Vac. Sci. Technol., B 9 (2) [1991] 278). Es wurde gefunden, daß das Ausmaß der Diffusion der Säure in der Polymermatrix von einer Reihe von Parametern abhängt. Von Bedeutung sind insbesondere die Temperaturen, bei denen ein pre-bake und ein 50 post-exposure-bake stattfindet, sowie die Glas-Übergangstemperatur des polymeren Bindemittels. In den von L. Schlegel untersuchten Systemen diffundierte die Säure bis zu 520 nm weit. Diffusion tritt auf in der Zeitspanne zwischen der (bildmäßigen) Bestrahlung und der Entwicklung. Die Zeitspanne soll möglichst kurz sein, da sonst die vorlagengetreue Abbildung der Maske verlorengeht. Der Verarbeitungsspielraum ist somit gering. Es wurde versucht, der durch Diffusion entstehenden Bildverschlechterung durch den Einsatz von voluminösen oder polymergebundenen Säurebildnern zu begegnen. Doch dann werden häufig die säurespaltbaren Verbindungen 55 nicht in ausreichendem Maße gespalten. Der Entwickler kann in den bestrahlten Bereichen die Schicht nicht mehr vollständig entfernen.

Die Verwendung von Additiven, wie Haftvermittlern, Netzmitteln, Farbstoffen, Sensibilisatoren und Weichmachern, in den oben beschriebenen "chemisch verstärkten" Gemischen ist bekannt. So ist in der DE-A 38 35 737 offenbart, daß durch den Zusatz von Hydroxymethansulfonylbenzol Resiststrukturen mit einem höheren Wärmestand erhalten werden. 60

In der DE-A 41 24 426 ist ein lichtempfindliches Gemisch offenbart, das ein alkalilösliches Polymer, eine Verbindung, die unter der Einwirkung von aktinischer Strahlung Säure bildet, und eine organische Base enthält. Bei Bestrahlung bildet die photolytisch erzeugte Säure mit der organischen Base ein Salz, das die Löslichkeit des Gemisches in wäßrig-alkalischer Lösung erhöht. Säurebildende Verbindung und organische Base sind entsprechend in sämtlichen als Beispielen genannten Gemischen in gleichen Gewichtsmengen enthalten, so daß nach der Bestrahlung praktisch keine freie Säure mehr vorliegt. Von dem Prinzip der "chemischen Verstärkung" wird 65 in diesem Gemisch kein Gebrauch gemacht.

In dem Verfahren gemäß der EP-A 0 487 794 wird eine positiv-arbeitende oder eine negativ-arbeitende

Photoresistschicht, die eine unter der Einwirkung von Strahlung säurebildende Verbindung enthält, vor oder nach der bildmäßigen Bestrahlung mit der Lösung eines Säurefängers (Imidazol oder ein tertiäres Amin) behandelt. Der Säurefänger dringt dabei in die Oberfläche der Resistschicht ein und bindet die photochemisch gebildete Säure in den weniger stark bestrahlten Randbereichen vollständig, während in den stark bestrahlten Bereichen noch genügend Säure übrigbleibt, um eine Vernetzungs- bzw. Spaltungsreaktion zu katalysieren. Man erhält auf diese Weise nach post-exposure-bake und Entwicklung ein Resistbild mit einem verbesserten Flankenprofil.

Es bestand daher die Aufgabe, "chemisch verstärkte" Gemische zu finden, die empfindlich sind gegenüber kurzwelliger Strahlung, insbesondere deep-Uv (= DUV) -Strahlung, die Wiedergabe von Strukturdetails im Submikron-Bereich erlauben und dennoch einen relativ großen Verarbeitungsspielraum zulassen.

Die Aufgabe konnte überraschend durch den Zusatz von Stickstoff enthaltenden Verbindungen gelöst werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein strahlungsempfindliches Gemisch mit

- a) einem in Wasser unlöslichen, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen löslichen, zumindest quellbaren Bindemittel,
- b) einer unter der Einwirkung aktinischer Strahlung eine Säure bildenden Verbindung und
- c) einer Verbindung, die mindestens eine durch Säure spaltbare C—O—C- oder C—O—Si-Bindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zusätzlich 0,1 bis 70 Moläquivalente, bezogen auf die maximale Menge an Säure, die aus der Verbindung b) theoretisch erzeugt werden kann, mindestens einer Verbindung mit mindestens einem Stickstoffatom in einer Amin- oder Amidbindung enthält.

Der Gehalt an der bzw. den genannten stickstoffhaltigen Verbindung(en) beträgt bevorzugt etwa 0,5 bis 50 Moläquivalente, besonders bevorzugt etwa 1 bis 40 Moläquivalente, wiederum bezogen auf die maximale Menge an Säure, die aus der Verbindung b) theoretisch erzeugt werden kann. Mindestens 30 mol-% der theoretisch verfügbaren Säuremenge liegen somit immer in freier Form vor. Liegt der Gehalt an Additiv unter der angegebenen Menge, so wird der Verarbeitungsspielraum nicht meßbar größer, liegt er darüber, so ist die Strahlungsempfindlichkeit des Gemisches zu stark herabgesetzt.

Die stickstoffhaltigen Additive waren ursprünglich als Antioxidantien zugesetzt worden. Sie sollten verhindern, daß die aus Acetalen unter Säureeinwirkung hervorgehenden Aldehyde durch den Luftsauerstoff zu Carbonsäuren oxidiert werden, bewirkten jedoch überraschend eine höhere Auflösung und ließen einen breiteren Arbeitsspielraum zu.

Geeignet als Additive sind basische Stickstoffverbindungen, wie 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan, daneben auch basische und nicht-basische Stickstoffverbindungen mit längeren hydrophoben, aliphatischen Resten. Beispiele für solche Verbindungen sind Dodecylamin, Decandisäure-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl-ester), Decandisäure-bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-piperidin-4-yl-ester) und 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triaza-spiro[4.5]decan-2,4-dion. Allgemein bevorzugt sind Stickstoffverbindungen mit oberflächenaktiven Eigenschaften, hervorgerufen insbesondere durch an den Stickstoff gebundene (C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub>) Alkylgruppen, da diese sich offenbar besonders homogen in der Resistschicht verteilen. Auch polymere Stickstoffverbindungen sind geeignet. Hierzu seien polymeres 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-chinolin und ein Terpolymer aus  $\alpha$ -Methyl-styrol, N-Octadecyl-maleimid und N-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)-maleimid genannt. Wie die Beispiele zeigen, liegen die Amin-Stickstoffatome vorzugsweise in einer sekundären oder tertiären Amin-Struktur vor. Die Amid-Stickstoffatome sind bevorzugt ein- oder zweifach substituiert, insbesondere mit Alkylgruppen.

Der Siedepunkt der Stickstoff-Additive liegt bei Normaldruck über 100°C, bevorzugt über 150°C, besonders bevorzugt über 180°C. Die hohe Siedetemperatur ist notwendig, damit die homogene Verteilung des Additivs auch nach den thermischen Behandlungen erhalten bleibt und sich kein Konzentrationsgradient ausbildet.

Das erfindungsgemäße Gemisch zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit im DUV-Bereich (200 bis 300 nm) aus. Wird der Anteil an Additiv in dem Gemisch gesteigert, so nimmt die Strahlungsempfindlichkeit langsam ab, während der Verarbeitungsspielraum zunimmt.

Das polymere Bindemittel a) zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß es mit den übrigen Bestandteilen des Gemisches gut verträglich, d. h. homogen mischbar ist. Im Wellenlängenbereich von 190 bis 300 nm soll es eine möglichst geringe Eigenabsorption und damit eine hohe Transparenz besitzen. Beispiele für solche Bindemittel sind Homo- und Copolymere aus bzw. mit einem gegebenenfalls substituierten Hydroxystyrol, insbesondere aus bzw. mit 3- oder 4-Hydroxy-styrol oder 4-Hydroxy-3-methyl-styrol. Andere geeignete Monomere für die Herstellung der Bindemittel sind Hydroxyarylacrylate und N-Hydroxyarylacrylamide. Als Comonomere eignen sich auch Styrol, (Meth)acrylsäuremethacrylat und andere Monomere. Werden Silicium enthaltende Comonomere für die Herstellung der Bindemittel verwendet, so erhält man Bindemittel mit erhöhter Plasmaätzbeständigkeit. Die Transparenz solcher Bindemittel ist im DUV-Bereich sogar im allgemeinen höher, so daß eine noch höhere Auflösung erzielt werden kann. Verwendbar sind auch Homo- und Copolymere aus bzw. mit Maleinimid. Diese Bindemittel zeigen ebenfalls eine hohe Transparenz im DUV-Bereich. Als Comonomere sind hier gegebenenfalls substituiertes Styrol, Vinylether, Vinylester, Vinylsilane und (Meth)acrylsäureester besonders genannt. Copolymere aus Styrol und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäurehalbester zeigen allgemein eine erhöhte Löslichkeit in wäßrig-alkalischer Lösung. Es können auch mehrere Bindemittel gleichzeitig verwendet werden, solange sie mischbar sind und die optischen Qualitäten des Gemisches nicht verschlechtern. Bevorzugt enthalten die Gemische jedoch nur ein Bindemittel. Novolake kommen als alleinige Bindemittel nicht in Frage, da ihre Eigenabsorption im kurzwelligen Bereich zu hoch ist. Im Gemisch mit anderen Bindemitteln höherer Transparenz können sie jedoch verwendet werden. Die Novolake können dabei einen Anteil von bis zu 30 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, am Bindemittelgemisch ausmachen.

Der Anteil des Bindemittels oder Bindemittelgemisches a) beträgt etwa 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nicht-flüchtigen Bestandteile des Gemisches.

Die säureerzeugende Verbindung b) kann aus einer großen Anzahl von Verbindungen gewählt werden. Auch Gemische verschiedener säureerzeugender Verbindungen kommen in Frage. Geeignet sind besonders Verbindungen, die unter der Einwirkung aktinischer Strahlung eine starke Säure hervorbringen. Dies sind in erster Linie Diazonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Iodoniumsalze, Halogenverbindungen, ortho-Chinondiazid-sulfonylhalogenide, ortho-Chinondiazidsulfonsäureester und Organometall-Organohalogen-Kombinationen. Die genannten Oniumsalze werden in der Regel in Form ihrer in organischen Lösemitteln löslichen Salze eingesetzt, meist als Tetrafluorborate, Hexafluorophosphate, Hexafluorantimonate oder Hexafluorarsenate. Von den Halogenverbindungen sind mit Trichlormethyl- und/oder Tribrommethylgruppen substituierte Triazine, Oxazole, Oxadiazole, Thiazole und 2-Pyrone bevorzugt. Daneben eignen sich auch halogenierte, insbesondere chlorierte und bromierte Aromaten als Säurebildner. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit und ihrer hohen Transparenz im DUV-Bereich sind  $\alpha,\alpha'$ -Bis-sulfonyl-diazomethane und  $\alpha$ -Sulfonyl- $\alpha'$ -carbonyl-diazomethane als Säurebildner besonderes geeignet. Durch Zusatz von Photosensibilisatoren kann die Effektivität der säurebildenden Verbindungen in vielen Fällen noch erhöht werden.

Der Anteil der säurebildenden Verbindungen beträgt im allgemeinen 0,01 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

Die säurespaltbaren Verbindungen c) in dem erfindungsgemäßen Gemisch werden vorteilhaft aus den folgenden Verbindungsklassen gewählt:

- a) Verbindungen mit mindestens einer Orthocarbonsäureester- und/oder Carbonsäureamidacetalgruppe, wobei die Verbindungen auch polymeren Charakter haben und die genannten Gruppen in der Hauptkette oder seitenständig auftreten können (DE-A 26 10 842 und 29 28 636),
- b) oligomere oder polymere Verbindungen mit wiederkehrenden Acetal- und/oder Ketalgruppen in der Hauptkette (DE-A 23 06 248 und 27 18 254),
- c) Verbindungen mit mindestens einer Enolether- oder N-Acyliminocarbonatgruppe (EP-A 0 006 626 und 0 006 627),
- d) cyclische Acetale oder Ketale von  $\beta$ -Ketoestern oder -amiden (EP-A 0 202 196),
- e) Verbindungen mit Silylethergruppen (DE-A 35 44 165 und 36 01 264),
- f) Verbindungen mit Silylenolethergruppen (DE-A 37 30 785 und 37 30 783),
- g) Monoacetale bzw. Monoketale von Aldehyden bzw. Ketonen, deren Löslichkeit im Entwickler zwischen 0,1 und 100 g/l beträgt (DE-A 37 30 787),
- h) Ether auf der Basis tertiärer Alkohole (US-A 4,603,101),
- i) Carbonsäureester und Carbonate, deren Alkoholkomponente ein tertiärer Alkohol, ein Allylalkohol oder ein Benzylalkohol ist (US-A 4,491,628 sowie von J. M. Frechet et al., J. Imaging Sci. 30, 59—64 (1986)), und
- j) N,O-Acetale, insbesondere N,O-Polyacetale (DE-A 41 12 968).

Es können auch Mischungen der vorgenannten säurespaltbaren Materialien eingesetzt werden. Bevorzugt ist allerdings ein säurespaltbares Material, das nur einem der obengenannten Klassen zugeordnet werden kann. Besonders bevorzugt sind Verbindungen mit mindestens einer durch Säure spaltbaren C—O—C-Bindung, d. h. besonders bevorzugt sind die Verbindungsklassen (a), (b), (g), (i) und (j). Von den Verbindungen der Klasse (b) sind besonders die polymeren Acetale hervorzuheben; von den säurespaltbaren Verbindungen des Typs (g) insbesondere diejenigen, die sich von Aldehyden bzw. Ketonen mit einem Siedepunkt über 150°C, vorzugsweise über 200°C, ableiten. Besonders bevorzugt sind die N,O-Polyacetale des Typs (j).

Die säurespaltbare Verbindung bzw. das Gemisch säurespaltbarer Verbindungen hat einen Anteil von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

Das erfindungsgemäße Gemisch kann schließlich noch Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, Netzmittel und Verlaufmittel enthalten. Um spezielle Erfordernisse, wie Flexibilität, Haftung und Glanz, zu erfüllen, kann es noch weitere Bestandteile, wie Polyglykole, Celluloseether, insbesondere Ethylcellulose, umfassen.

Soll ein Substrat beschichtet werden, so wird das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch zweckmäßig in einem Lösemittel oder in einer Kombination von Lösemitteln gelöst. Die Wahl des Lösemittels oder Lösemittelgemisches hängt letztlich ab von dem angewandten Beschichtungsverfahren, der gewünschten Schichtdicke und den Trocknungsbedingungen. Ebenso müssen die Lösemittel unter den angewendeten Bedingungen gegenüber den übrigen Schichtbestandteilen chemisch inert sein. Besonders geeignete Lösemittel sind Glykole, wie Ethylenglykol, Glykolether, wie Glykolmonomethylether und Glykoldimethylether, Glykolmonoethylether und Glykoldiethylether, Propylenglykolmonomethylether, Glykoletherester, wie Ethylenglykol-methylether-acetat und Propylenglykol-methylether-acetat, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Butyrolacton und Hydroxyethylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone, wie Butanon, 4-Methyl-pentan-2-on, Cyclopentanon und Cyclohexanon, Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethyl-formamid, N,N-Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Phosphorsäureamide, wie Hexa-N-methyl-phosphorsäuretriämid. Von diesen sind die Glykolether, aliphatischen Ester und Ketone bevorzugt.

Die mit den genannten Lösemitteln hergestellte Lösung hat in der Regel einen Feststoffgehalt von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das im wesentlichen aus einem Trägermaterial (Substrat) und einer darauf befindlichen strahlungsempfindlichen Schicht besteht und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schicht aus dem erfindungsgemäßen Gemisch besteht.

Als Substrate kommen alle Materialien in Frage, aus denen Kondensatoren, Halbleiter, mehrlagige gedruckte

Schaltungen oder integrierte Schaltkreise bestehen bzw. hergestellt werden können. Hierzu zählen besonders thermisch oxidierte und/oder mit Aluminium beschichtete Siliciumsubstrate, die auch dotiert sein können, daneben auch Substrate aus Siliciumnitrid, Galliumarsenid und Indiumphosphid. Weiterhin kommen die zur Herstellung von Flüssigkristalldisplays bekannten Substrate, wie Glas und Indium-Zinnoxid. Als Substrat dienen können ferner auch Metallplatten und -folien, insbesondere solche aus Aluminium, Kupfer und Zink. Schließlich sind auch Bimetall- und Trimetallfolien, elektrisch nichtleitende Folien, die mit Metallen bedampft sind, sowie Papier geeignet. Die Substrate können thermisch vorbehandelt, oberflächlich aufgerauht, angeätzt oder zur Veränderung der Oberfläche, z. B. zur Verbesserung der Hydrophilie, mit speziellen Chemikalien behandelt sein.

Gegebenenfalls wird ein Haftvermittler eingesetzt. Bei Silicium- und Siliciumdioxid-Substraten kommen hierfür besonders Aminosilane, wie 3-Aminopropyl-triethoxy-silan und Hexamethyldisilazan, in Frage.

Das erfindungsgemäße Gemisch kann jedoch auch zur Herstellung von photomechanischen Aufzeichnungsschichten, wie Durchformen für den Hochdruck, Flachdruck und Siebdruck, sowie von Reliefkopien eingesetzt werden. Geeignete Substrate hierfür sind insbesondere Aluminiumplatten, die anodisch oxidiert, gekörnt und/oder silikatisiert sein können. Zinkplatten, gegebenenfalls verchromte Stahlplatten, Kunststofffolien und Papier können Verwendung finden.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial wird mit aktinischer Strahlung bildmäßig bestrahlt. Als Strahlungsquellen eignen sich besonders Metallhalogenidlampen, Kohlebogenlampen und Xenon-Quecksilberdampflampen. Es kann auch mit Laser-, Elektronen- oder Röntgenstrahlen bestrahlt werden. Strahlung mit einer Wellenlänge von 190 bis 260 nm wird bevorzugt eingesetzt. Zur Erzeugung solcher Strahlung eignen sich besonders Xenon-Quecksilberdampflampen. Daneben sind auch Excimerlaser, besonders KrF- und ArF-Excimerlaser, die Strahlung mit einer Wellenlänge von 248 bzw. 193 nm emittieren, geeignet.

Die Dicke der lichtempfindlichen Schicht hängt vom Verwendungszweck ab. Sie beträgt im allgemeinen zwischen 0,1 und 100 µm, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 µm, besonders bevorzugt um 1,0 µm.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial läßt sich herstellen, indem das erfindungsgemäße Gemisch auf ein Substrat durch Aufsprühen, Fließbeschichten, Walzen, Schleuderbeschichten oder Tauchbeschichten aufgebracht wird. Das für den Beschichtungsprozeß in der Regel erforderliche Lösemittel wird anschließend entfernt, gewöhnlich durch Verdampfen. Das beschichtete Substrat kann dazu auf Temperaturen von bis zu 150°C erhitzt werden. Das Gemisch kann aber auch auf einen Zwischenträger aufgebracht werden, von dem es dann unter Anwendung von Druck und erhöhter Temperatur auf das endgültige Substrat übertragen wird. Als Zwischenträger können grundsätzlich alle genannten Substrate eingesetzt werden.

Das bestrahlte Aufzeichnungsmaterial wird zur Freilegung des positiven Bildes anschließend mit einem Entwickler behandelt. Üblicherweise wird hierzu ein wäßrig-alkalischer Entwickler eingesetzt, der bevorzugt metallionenfrei ist. Als metallionen-freier Entwickler ist eine wäßrige Tetraalkyl-, speziell Tetramethyl-, -ammoniumhydroxid-Lösung, bevorzugt. Der Entwickler hat im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%. Um die Ablösung der bestrahlten Schichtbereiche von dem Substrat zu fördern, kann der Entwickler noch geringere Mengen eines Netzmittels enthalten.

Die entwickelten Resiststrukturen können noch nachgehärtet werden. Dies wird im allgemeinen durch Erhitzen auf einer "hot-plate" auf eine Temperatur unterhalb der Fließtemperatur und anschließendes ganzflächiges Belichten mit der UV-Strahlung (200 bis 250 nm) einer Xenon-Quecksilberdampfampe erreicht. Durch die Nachhärtung werden die Resiststrukturen so vernetzt, daß sie im allgemeinen bis zu Temperaturen von über 200°C stabil sind und nicht zu fließen beginnen. Die Nachhärtung kann auch ohne Temperaturerhöhung allein durch Einwirkung von UV-Strahlung erfolgen.

Die nachstehend beschriebenen Beispiele illustrieren die Erfindung, sollen aber keine Einschränkung bewirken. Gt steht im folgenden für Gewichtsteile.

#### Beispiele 1 bis 18

Ein strahlungsempfindliches Gemisch bestehend aus  
69 Gt Poly(4-hydroxy-3-methyl-styrol) (Mw: 15 000),  
29 Gt Poly-N,O-Acetal hergestellt aus Benzaldehyd und  
N-Propyl-carbamidsäure-(2-hydroxy-ethyl-ester) und  
2 Gt Bis-(4-chlor-benzolsulfonyl)-diazomethan  
wurde in Propylenglykol-monomethylether-acetat gelöst, so daß eine 20 gew.-%ige Lösung erhalten wurde. Teile dieser Lösung wurden mit den folgenden Additiven versetzt:

Additiv Nr.

1 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan (®Dabco),

2 Dodecylamin,

3 Decandisäure-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl-ester) (®Tinuvin 770 DF),

4 Decandisäure-bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-piperidin-4-yl-ester) (®Tinuvin 765),

5 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion (®Tinuvin 440),

6 polymeres 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-chinolin (®Lowinox ACP),

7 Terpolymer aus α-Methyl-styrol, N-Octadecyl-maleimid und N-(2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-4-yl)-maleimid (®Lowilite 62).

Die Phot resistlösungen mit oder ohne Zusatz von Additiven wurden dann durch ein Filter mit einer Porenweite von 0,2 µm filtriert.

Anschließend wurden die Photoresist-Lösungen auf einen Siliciumwafer mit einem Durchmesser von 7,62 cm Durchmesser aufgeschleudert. Nach dem Trocknen auf der hot plate (1 min bei 110°C) betrug die Dicke der strahlungsempfindlichen Schicht 1,07 µm.

Die in dieser Weise beschichteten Wafer wurden durch eine Graukeilmasken vom Typ Optoline mit 248 nm UV-Strahlung einer Xenon-Quecksilberdampfampe mit einer Energie von 30 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Eine Minute nach Ende der Bestrahlung wurden die Wafer auf einer hot plate erwärmt (postexposure-bake; 1 min bei 60°C). Nach weiteren 10, 30 oder 60 Minuten wurden die beschichteten Wafer dann mit einer 0,27 n wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 60 s lang entwickelt.

Anschließend wurde die Schichtdicke in den durch die jeweiligen Stufen des Graukeils bestrahlten Bereichen gemessen. Aus diesen Werten wurde die zur vollständigen Entwicklung der Schicht notwendige Energiedosis ermittelt.

Es wurde dann untersucht, wie sich die zur vollständigen Entwicklung der Schicht notwendige Energiedosis ändert, wenn der zeitliche Abstand zwischen post-exposure-bake und Entwicklung variiert wird (Tabelle 1). Weiter wurde der Einfluß der Additive auf die Kontrastwerte ermittelt bei Standzeiten zwischen post-exposure-bake und Entwicklung von 10 min und von 60 min. Die Definition für den Kontrast einer Positiv-Resist-Schicht ist z. B. angegeben bei L.F. Thompson et al., Introduction to Microlithography; Theory, Materials, and Processing, ACS Symposium Series 219 [1983] 170. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Bei- spiel Nr.	Addi- tiv Nr.	Menge an Additiv Gt	Zur vollständigen Entwicklung be- nötigte Energiedosis (mJ/cm <sup>2</sup> ) bei einem zeitlichen Abstand zwischen post-exposure bake und Entwicklung von			
			10 min	30 min	60 min	2 Tage
1	1	0,3	8,6	8,6	7,3	4,2
2	1	2,9	15,4	13,8		
3	2	0,5	7,5	6,8	5,9	
4	2	4,7	12,3	12,1	12,3	
5	3	1,2	7,5	7,5		
6	4	1,3	7,7	7,4		
7	4	13	12,6		10,8	
8	5	1,1	9,2	9,1		
9	5	10,8	13,4		11,0	
10	6	0,4	7,5	6,6	6,0	
11	6	21	15,4		12,6	
12	7	2,1	7,5	6,7	6,1	
13V*	-	-	9,0	7,7	7,0	3,6

\* Vergleichsbeispiel

Die Werte zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen Gemischen wesentlich längere Standzeiten möglich werden. Dies wird auf eine verminderte Diffusion der unter der Einwirkung der Strahlung gebildeten Säure in die nichtbestrahlten Bereiche der Schicht zurückgeführt. Die Dunkelreaktion ist somit verlangsamt.

Tabelle 2

Bei- spiel Nr.	Addi- tiv Nr.	Menge an Additiv Gt	Einfluß der Kontrastwerte bei Änderung der Standzeit	
			Kontrastwert 60 min	Kontraständerung 10/60 min in %
1	1	0,3	9,3	+ 55
3	2	0,5	8,7	+ 81
5	3	1,2	8,9	+ 44
6	4	1,3	9,4	+ 45
10	6	0,4	9,4	+ 71
12	7	2,1	9,7	+ 70
14	5	27,1	8,2	+156
13V*	-	-	7,8	+ 13

\* Vergleichsbeispiel

Die folgenden Beispiele zeigen, wie sich die zur vollständigen Entwicklung notwendige Energiedosis ändert, wenn der zeitliche Abstand zwischen Bestrahlung und thermischer Nachbehandlung (post-exposure-bake) verändert wird. Der zeitliche Abstand zwischen post-exposure-bake und Entwicklung wurde bei diesen Beispielen mit 1 min. konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Bei- spiel Nr.	Addi- tiv Nr.	Menge an Additiv Gt	Zur vollständigen Entwicklung be- nötigte Energiedosis (mJ/cm <sup>2</sup> ) bei einem zeitlichen Abstand zwischen Bestrahlung und post-exposure bake von		
			1 min	30 min	60 min
15	2	0,5	8,5	7,4	7,1
16	2	4,7	12,2	12,2	10,0
17	4	1,3	8,4	7,4	7,4
18	4	13	14,0	11,9	11,2
13V*	-	-	8,3	7,1	6,6

\* Vergleichsbeispiel

Beispiel 19

Ein strahlungsempfindliches Gemisch bestehend aus  
 69 Gt Poly(4-hydroxy-3-methyl-styrol) (Mw: 15 000),  
 29 Gt Poly-N,O-Acetal hergestellt aus Benzaldehyd und N-Propyl-carbaminsäure-(2-hydroxy-ethyl-ester),  
 2 Gt Bis-(4-chlor-benzolsulfonyl)-diazomethan und 0,5 Gt 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triaza-  
 spiro[4.5]decan-2,4-dion  
 wurde in Propylenglykol-monomethylether-acetat gelöst, so daß eine 20-gew.-%ige Lösung erhalten wurde. Die  
 Lösung wurde wie oben beschrieben filtriert und auf einen Silicium-Wafer mit einem Durchmesser von 7,62 cm  
 (3 Zoll) aufgeschleudert. Nach dem Trocknen auf der hot plate (1 min bei 120°C) betrug die Dicke der

strahlungsempfindlichen Schicht 1,07  $\mu\text{m}$ .

Der so beschichtete Wafer wurde anschließend mit Hilfe einer Maske bildmäßig mit 248 nm UV-Strahlung bestrahlt (KrF-Excimerlaser). Die Bestrahlungsdosis betrug 25 mJ/cm<sup>2</sup>. Die Standzeit zwischen Bestrahlung und postexposure-bake (60°C, 1 min) betrug 30 min. Nach der thermischen Nachbehandlung wurde der Wafer mit einer 0,27 n wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung entwickelt. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigte, daß Strukturen bis herab zu 0,35  $\mu\text{m}$  lines and spaces aufgelöst waren.

#### Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde ein Resistgemisch wie im vorangehenden Beispiel verwendet, jedoch ohne den Zusatz des Additivs. Die Bestrahlungsdosis betrug in diesem Fall 17 mJ/cm<sup>2</sup>. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigte, daß mit diesem Gemisch eine Auflösung von nicht mehr als 0,5  $\mu\text{m}$  erreicht werden kann.

#### Beispiel 21

Ein strahlungsempfindliches Gemisch bestehend aus 69 Gt Poly(4-hydroxy-3-methyl-styrol) (Mw: 15 000), 29 Gt Poly-N,O-Acetal hergestellt aus Benzaldehyd und N-Propyl-carbamidsäure-(2-hydroxy-ethyl-ester), 2 Gt Bis-(4-chlor-benzolsulfonyl)-diazomethan und 0,215 Gt 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triaza-spiro[4,5]decan-2,4-dion wurde in Propylenglykol-monomethylether-acetat gelöst, so daß eine 20-gew.-%ige Lösung erhalten wurde. Die Lösung wurde wie oben beschrieben filtriert und auf einen Silicium-Wafer mit einem Durchmesser von 7,62 cm (3 Zoll) aufgeschleudert. Nach dem Trocknen auf der hot plate (1 min bei 120°C) betrug die Dicke der strahlungsempfindlichen Schicht 1,07  $\mu\text{m}$ .

Der so beschichtete Wafer wurde anschließend mit Hilfe einer Maske bildmäßig mit 248 nm UV-Strahlung bestrahlt (KrF-Excimerlaser). Die Bestrahlungsdosis betrug 25 mJ/cm<sup>2</sup>. Die Standzeit zwischen Bestrahlung und postexposure-bake (60°C, 1 min) betrug 30 min. Nach der thermischen Nachbehandlung wurde der Wafer mit einer 0,27 n wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 1 min lang bei 21°C entwickelt. Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops wurde die Breite der Linien und Gräben bestimmt. Bei freistehenden Linien wurde der Abstand der Fußpunkte bestimmt und bei Gräben der Abstand der oberen Resistränder.

#### Beispiel 22 (Vergleichsbeispiel)

Zum Vergleich wurden Resiststrukturen vermessen, die mit dem vorangehend beschriebenen Resistgemisch, jedoch ohne Zusatz eines Additivs, erhalten worden waren. Gegenüberstellung der Beispiele 21 und 22 in Tabelle 4.

Tabelle 4

Normalmaßstab in $\mu\text{m}$	Abweichung in %			
	Linien		Gräben	
Beispiele	21	22	21	22
0,50	9	40	10	31
0,45	12	47	11	36
0,40	15	53	16	42
0,35	20	61	21	47

#### Patentansprüche

1. Strahlungsempfindliches Gemisch mit

- a) einem in Wasser unlöslichen, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen löslichen, zumindest quellbaren Bindemittel,
- b) einer unter der Einwirkung aktinischer Strahlung eine Säure bildenden Verbindung und
- c) einer Verbindung, die mindestens eine durch Säure spaltbare C—O—C- oder C—O—Si-Bindung enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,1 bis 70 Moläquivalente, bezogen auf die maximale Menge an Säure, die aus der Verbindung b) theoretisch erzeugt werden kann, mindestens einer Verbindung mit mindestens einem Stickstoffatom in einer Amin- oder Amidbindung enthält.

2. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Verbindungen, die mindestens ein Stickstoffatom in einer Amin- oder Amidbindung enthalten, 0,1 bis 70



Moläquivalente, bevorzugt 0,5 bis 50 Moläquivalente, besonders bevorzugt 1 bis 40 Moläquivalente, bezogen auf die maximale Menge an Säure, die aus der Verbindung b) theoretisch erzeugt werden kann, beträgt.

3. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Siedepunkt der Verbindung mit mindestens einem amin- oder amidartig gebundenen Stickstoffatom bei Normaldruck über 100°C, bevorzugt über 150°C, besonders bevorzugt über 180°C, liegt.

4. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit mindestens einem Stickstoffatom in einer Amin- oder Amidbindung oberflächenaktive Eigenschaften besitzt.

5. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit mindestens einem Stickstoffatom in einer Amin- oder Amidbindung einen (C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub>)Alkylrest aufweist.

6. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels oder Bindemittelgemisches a) etwa 1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 90 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

7. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der säurebildenden Verbindung(en) b) 0,01 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

8. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der säurespaltbaren Verbindung(en) 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

9. Strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Trägermaterial und einer darauf befindlichen strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus dem erfindungsgemäßen Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 besteht.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**